

801300715640 ORGANOMETALİK KİMYA I DERS NOTU

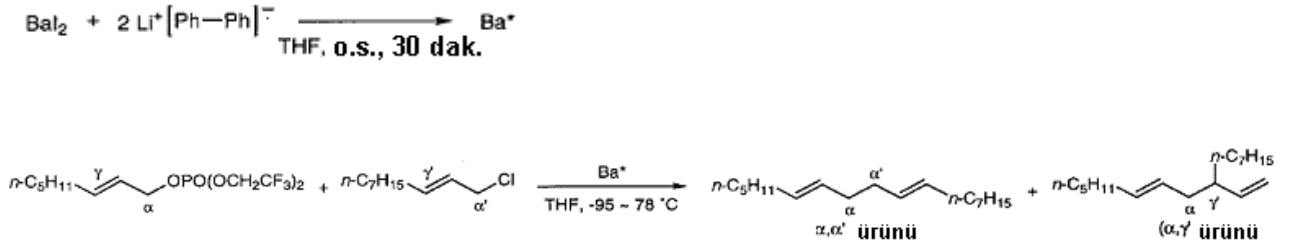
Prof. Dr. Tahir Daşkapan
Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi
Kimya Bölümü

10. HAFTA

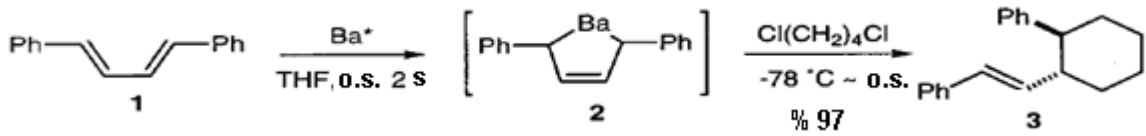
ORGANOBARYUM BİLEŞİKLERİ

Reaktif Baryum Destekli C-C Bağı Oluşumu Reaksiyonları

Reaktif baryum (Ba^*) BaI_2 ve Lityum bifeniliden Rieke metoduna göre hazırlanır ve başarılı bir reaksiyon için, bekletilmeden hemen reaksiyona sokulması gerekir. Aktif baryum, allilik halojenürlerin çapraz ve homo eşleşmeleri için uygun bir teşvik edici olarak bilinir. Bu eşleşme reaksiyonları, 1,5-dienlerin sentezi için en temel C-C bağı oluşumu metodlarıdır. Allilik bromür ve klorürlerin oldukça α, α' -seçici ve stereokontrollü homoeşleşmeleri aktif baryum kullanılarak başarılabilmektedir.

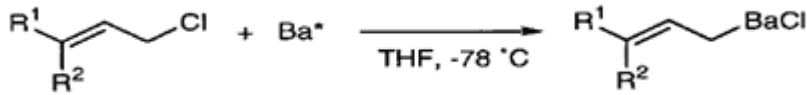


Reaktif baryumun (*E,E*)-1,4-difenil-1,3-butadien (1) ile düzgün bir şekilde reaksiyona girdiği ve in situ olarak oluşan baryum kompleksinin (2) *1,n*-dikloroalkanlarla karbosiklik bileşikler verdiği gözlenmiştir. Bu halka kapanması reaksiyonu yüksek bir yer ve stereoseçicilikle gerçekleşir. Bazen baryum kompleksi 2 alkilleme reaksiyonunda karşılık gelen magnezyum kompleksinden daha reaktif olabilir.

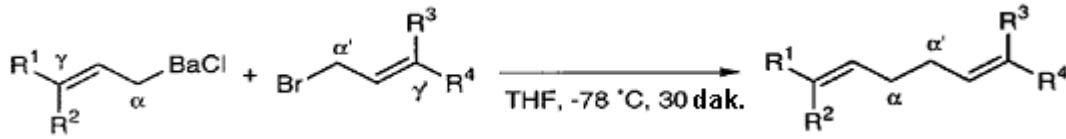


Allilik Baryum Reaktiflerinin Hazırlanması ve Elektrofillerle Reaksiyonları

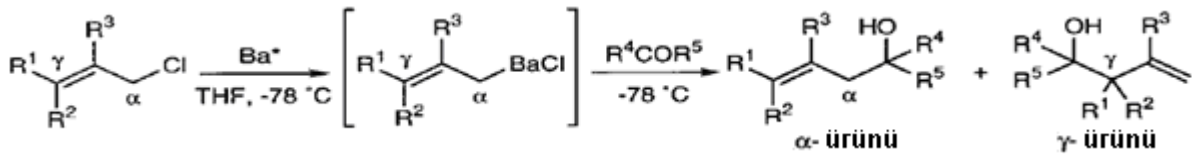
Allilik baryum reaktifleri, aldehitler ve ketonlar gibi elektrofilleri α -yereşici bir şekilde aliller. Allilik baryum reaktifleri genellikle ya allilik halojenürlerin direkt aktif baryum ile etkileştirilmesi ile veya transmetalleme ile hazırlanırlar. Aktif baryum -78 derecede allilik klorürlerle etkileştirildiğinde ekzotermik bir reaksiyon hemen başlar ve allilik baryum reaktifi çözeltisi veya süspansiyonunu verir. Bu da istenen reaksiyonda hemen kullanılabilir.



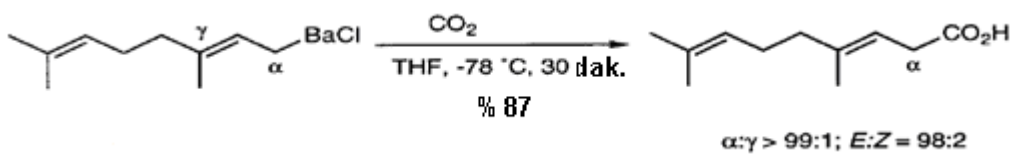
Bu şekilde hazırlanan allilik baryum reaktifleri, allilik halojenürler veya allilik fosfatlarla çapraz eşleşme, karbonil bileşiklerine veya iminlere katılma ve epoksitlerin halka açılması gibi çeşitli elektrofillerle, α -seçici reaksiyonlar verebilirler. Allilik baryum reaktifi kullanarak bir α,β -doymamış sikloalkanon ile bir seçici Michael katılması reaksiyonu da yürütülebilir.



Homoallilik alkollerin sentezinde γ -monosubstitüe allilik metal reaktifleri ketonlarla -sterik engelli ketonlar hariç- genellikle γ -karbon üzerinden etkileşirler. Allilik baryum reaktifleri ise karbonil bileşikleri ile reaksiyonlarında olağan üstü α -seçici ve stereoseçici organometalik bileşiklerdir.



Diğer allilik metal reaktiflerinin aksine, allilik baryum reaktifleri, karşılık gelen karboksilik asitleri vermek üzere CO_2 ile reaksiyonlarında da yüksek alfa-seçiciliği ve stereoseçiciliğe sahiptir.



Allilik organometallerin iminlere katılmasıyla homoallilik aminler elde edilir. γ -Süstitüe allilik lityum, magnezyum ve çinko reaktifleri aldiminlere katılma reaksiyonlarında yerseçici değillerdir. Allilik baryum reaktifleri, reaksiyon sıcaklığı ayarlanırsa α - ve γ -ürünleri seçimli olarak oluşturabilir.

Allilik baryum reaktifleri, epoksitlerle halka açılması reaksiyonlarında da oldukça yüksek bir alfa-seçicilik gösterirler.

α,β -Doymamış karbonil bileşiklerine bir allilik karbanyonun Michael katılması β -pozisyonunda 2-alkenil grubu içeren karbonil bileşiği eldesi için uygun bir yöntemdir.

In situ olarak oluşturulan baryum enolatlar elektrofillerle başarılı reaksiyonlar verebilirler.

